

13. 7. 2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 7月14日

REC'D 26 AUG 2004

WIPO

PCT

出 願 番 号
Application Number: 特願 2003-274140
[ST. 10/C]: [JP 2003-274140]

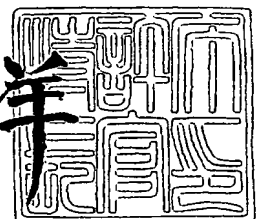
出 願 人
Applicant(s): 三菱レイヨン株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 8月13日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特 2004-3072353

【書類名】 特許願
【整理番号】 J99212A1
【提出日】 平成15年 7月14日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C07B 33/00
B01J 8/06

【発明者】
【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町 20番1号 三菱レイヨン株式会社大竹事業
所内
【氏名】 杉山 美栄治

【発明者】
【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町 20番1号 三菱レイヨン株式会社大竹事業
所内
【氏名】 安藤 佳正

【発明者】
【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町 20番1号 三菱レイヨン株式会社大竹事業
所内
【氏名】 谷口 芳行

【特許出願人】
【識別番号】 000006035
【氏名又は名称】 三菱レイヨン株式会社

【代理人】
【識別番号】 100064908
【弁理士】
【氏名又は名称】 志賀 正武

【選任した代理人】
【識別番号】 100108578
【弁理士】
【氏名又は名称】 高橋 詔男

【選任した代理人】
【識別番号】 100089037
【弁理士】
【氏名又は名称】 渡邊 隆

【選任した代理人】
【識別番号】 100101465
【弁理士】
【氏名又は名称】 青山 正和

【選任した代理人】
【識別番号】 100094400
【弁理士】
【氏名又は名称】 鈴木 三義

【選任した代理人】
【識別番号】 100107836
【弁理士】
【氏名又は名称】 西 和哉

【選任した代理人】
【識別番号】 100108453
【弁理士】
【氏名又は名称】 村山 靖彦

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008707

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 特許請求の範囲 1

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9706795

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

触媒が充填される多数本の反応管を具備する固定床多管式反応器において、

前記多数本の反応管の内、全てではない複数本の反応管に、反応管半径方向の中心部近傍の温度を測定する触媒温度測定手段が1つずつ、かつ、それらの測定位置が反応管の長手方向について一定でないように設けられていることを特徴とする固定床多管式反応器。

【請求項 2】

前記触媒温度測定手段が、互いに隣接する反応管5～109本からなる反応管群のうちの5～35本に設けられていることを特徴とする請求項1に記載の固定床多管式反応器。

【請求項 3】

反応管群を複数有し、それら反応管群は、反応管の外側を流れる熱媒体のフローパターンが異なる部分にそれぞれ配置されていることを特徴とする請求項2に記載の固定床多管式反応器。

【請求項 4】

気相接触酸化反応を行うことを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の固定床多管式反応器。

【請求項 5】

前記気相接触酸化反応が、プロピレンまたはイソブチレンまたはターシャリーブチルアルコールから、不飽和アルデヒドまたは不飽和カルボン酸を合成する反応であることを特徴とする請求項4に記載の固定床多管式反応器。

【請求項 6】

前記気相接触酸化反応が、不飽和アルデヒドから不飽和カルボン酸を合成する反応であることを特徴とする請求項4に記載の固定床多管式反応器。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 固定床多管式反応器

【技術分野】

【0001】

本発明は、固体状の触媒を用いた気相接触酸化反応が行われる固定床多管式反応器に関する。

【背景技術】

【0002】

固体状の触媒を用いた気相接触酸化反応が商用規模で実施されている。気相接触酸化反応としては、例えば、プロピレンからのアクロレインやアクリル酸、イソブチレンやターシャリーブチルアルコールからメタクロレインやメタクリル酸の製造が挙げられる。

これらの気相接触酸化反応では、分子状酸素を用い、中間の酸化状態に留めることで有用な目的化合物を合成している。例えば、1モルのプロピレンと1モルの酸素とからアクロレインを合成し、1モルのアクロレインと1/2モルの酸素とからアクリル酸を合成することができる。

【0003】

ところが、このような酸化反応では、目的生成物を得る反応と併発的にあるいは逐次的に分解反応や酸化反応も起こっている。その結果、酸化が最も進んだ状態である二酸化炭素等の副生成物を生じることがある。

このように、気相接触酸化反応は複雑な反応であるため、そのような反応の中でも目的生成物を高収率で合成できるような製造方法について検討されている。

【0004】

酸化反応を途中で留めて目的生成物が高収率で得られる温度条件は狭い範囲にある。通常、その最適範囲より温度が高くなった場合には、分解酸化生成物、例えば、酢酸、一酸化炭素や二酸化炭素の生成が多くなるので収率が低下する。目的生成物が生成する酸化反応は発熱反応であり、大きな発熱を伴うが、これらの副反応の反応熱はさらに大きいため、副反応の比率が高くなると反応全体の発熱量はさらに多くなる。そして、反応速度は温度に対し指数関数的に速くなるから、この副反応によって暴走反応を引き起こすおそれがある。そのため、酸化反応を固定床多管式反応器で行うときは、最適条件より温度が高くないように、触媒の品質、触媒充填方法や操作条件を厳密に規定することが求められる。

【0005】

例えば、特許文献1に記載されているような、反応管内温度分布を改善する方法が提案されている。

特許文献1には、イソブチレン及び／もしくはターシャリーブチルアルコールと分子状酸素とを原料にして気相接触酸化反応によりメタクロレインを製造する際に、触媒として反応に不活性な担体に触媒粉を担持させたものを用い、かつ、反応管長手方向を複数段に区分して反応管入口部から出口部に向かって触媒粉の担持量を次第に多くする方法が記載されている。

【0006】

また、気相接触酸化反応を安定に行う方法として、反応管外部の熱媒体の循環量を多くして除熱を促進する方法、反応管内の温度を正確にモニタリングする方法等が提案されている。

例えば、特許文献2には、固定床多管式反応器において循環装置を介して熱媒体を反応器シェル側に循環させる方法であって、反応器シェルから抜き出した熱媒体の一部を熱交換し、この熱交換した熱媒体を反応器シェル側に戻すことで、抜き出した熱媒体と導入される熱媒体との温度差を15～150℃にして反応管内温度の上昇を抑える方法が開示されている。

また、特許文献3には、熱媒浴を備えた固定床多管式反応器を用いてプロピレンをアクロレインに気相接触酸化する際に、熱媒浴の流速を熱媒体入口部から、熱媒浴に入って熱

媒体出口部に達するまでに2～10℃上昇する程度に定めて触媒層の温度を抑える方法が開示されている。

また、反応管の長手方向の温度を測定する方法としては、例えば、特許文献4のように、触媒を充填するに先立ちすべての反応管に保護管を設置しておき、この保護管内に温度測定手段を挿入して、反応管内の長手方向の温度を測定する方法が挙げられる。また、1本の反応管に多数の温度測定手段を挿入する方法も考えられる。

【特許文献1】特開平6-192144号公報

【特許文献2】特開2001-139499号公報

【特許文献3】特開平8-92147号公報

【特許文献4】特開2002-212127号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、特許文献1に記載の方法では、気相接触酸化反応を十分安定に操作するための具体的方法について示されていなかった。すなわち、活性を変化させるための具体的方法や、安定な反応操作実現のため反応管の各区分の具体的長さが示されていなかった。さらに、特許文献1では、第1と第2区分の ΔT の最高値（以下、 ΔT_{\max} 、あるいはホットスポット部という）の絶対値が示されていない上に、第1と第2区分の ΔT_{\max} の差が大きいため、十分安定に操作することは困難であった。

【0008】

また、特許文献2、3に記載の方法のように、触媒層温度をモニタリングして最適な条件を維持することは、安定で高効率に操作するためには重要なことであるが、これらの特許文献2、3には、反応器シェル側に流す熱媒体の量や温度を測定する方法が開示されているのみで、触媒層温度を高精度に測定する技術について示されていなかった。その結果、 ΔT_{\max} の位置を十分に把握できず、十分に反応条件を一定に維持できなかった。

また、特許文献4に記載の方法は、触媒層の様々な位置の温度を簡便に測定できるものの、工業的な固定床多管式反応器に用いるには煩雑すぎて実用的でなかった。すなわち、工業スケールの固定床多管式反応器の多くは反応管の本数が数百から数千本、更に多くは数万本に及ぶ場合があり、しかも反応管の長さは数メートルに及ぶため、温度測定手段の数が多く、全ての反応管での触媒層の温度を把握し、管理することは困難であった。

【0009】

また、1本の反応管に多数の温度測定手段を挿入する方法では、反応管内容積あたりに占める温度測定手段の容積の割合が大きくなり、各反応管毎に充填される触媒量などに違いが生じる上に、温度測定手段等が挿入されていない他の反応管とは違う温度分布になることがあった。そのため、反応器全体の ΔT を正確に反映していなかった。

また、多数本の反応管の中からいくつかの反応管を選択し、これら選択された反応管に温度測定手段を挿入して温度を測定することがあるが、測定位置が定められていないため、安定操業に最も重要な触媒層長手方向の最高温度（ ΔT_{\max} ）部の位置を把握するには不十分であった。

【0010】

本発明は、前記事情を鑑みてなされたものであり、触媒が充填された固定床多管式反応器の反応管長手方向の温度分布を正確にかつ実用的に測定し、ホットスポット部の位置を把握することで、酸化反応を安定に最高レベルの最適条件での操業を可能にする固定床多管式反応器を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明の固定床多管式反応器は、触媒が充填される多数本の反応管を具備する固定床多管式反応器において、

前記多数本の反応管の内、全てではない複数本の反応管に、反応管半径方向の中心部近傍の温度を測定する触媒温度測定手段が1つずつ、かつ、それらの測定位置が反応管の長

手方向について一定でないように設けられていることを特徴とする。

本発明の固定床多管式反応器においては、前記触媒温度測定手段が、互いに隣接する反応管 5～109 本からなる反応管群のうちの 5～35 本に設けられていることが好ましい。

さらに、反応管群を複数有し、それら反応管群は、反応管の外側を流れる熱媒体のフローパターンが異なる部分にそれぞれ配置されていることが好ましい。

本発明の固定床多管式反応器は、気相接触酸化反応を行うものに好適である。

ここで、前記気相接触酸化反応が、プロピレンまたはイソブチレンまたは第 3 級ブタノールから、不飽和アルデヒドまたは不飽和カルボン酸を合成する反応であることが好ましい。

また、前記気相接触酸化反応が、不飽和アルデヒドから不飽和カルボン酸を合成する反応であることが好ましい。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、触媒が充填された固定床多管式反応器の反応管長手方向の温度分布を正確にかつ実用的に測定し、ホットスポット部の位置を把握することで、酸化反応を安定に最高レベルの最適条件での操業を可能にする。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

本発明の固定床多管式反応器の一例について図面を参照しながら説明する。

図 1 は、固定床多管式反応器の概略構成図である。この固定床多管式反応器 1 は、気相接触酸化反応が行われるものであって、触媒が充填されて触媒層 2 を形成した多数本の反応管 3、3、3・・・と、多数本の反応管の内の全てではない複数本の反応管 3、3・・・内にそれぞれ 1 つずつ挿入された触媒温度測定手段 4、4・・・と、反応管 3、3・・・の外側に位置する熱媒浴 5 と、熱媒浴 5 の温度を測定する熱媒浴温度測定手段 6、6・・・とを具備して概略構成される。

【0014】

この固定床多管式反応器 1 において、複数本の反応管 3、3・・・に挿入された触媒温度測定手段 4、4・・・の測定位置 P、P・・・は、反応管の長手方向について一定でない。

また、図 2 に示すように、複数本の反応管 3、3・・・は、互いに隣接するように配置されて反応管群 11 をなしている。ここで、その反応管群 11 をなす少なくとも一部の反応管に触媒温度測定手段が設けられていることが好ましい。

このように反応管 3 が反応管群 11 をなし、その反応管群 11 をなす少なくとも一部の触媒温度測定手段が設けられていれば、高精度に触媒層の温度分布を把握できる。なお、「隣接する」とは、基準となる反応管から反応管配列ピッチが 5 本目以内の範囲のことである。ただし、その範囲は、反応管の全本数によって異なり、反応管の全本数が少なくなれば、範囲も小さくなる。また、反応管配列ピッチが 5 本目を越えた範囲では反応管本数が多くなるので、温度測定精度が低下するおそれがある。

【0015】

反応管群 11 をなす少なくとも一部の触媒温度測定手段が設けられている場合には、具体的には、触媒温度測定手段が、互いに隣接する反応管 5～109 本からなる反応管群のうちの 5～35 本に設けられていることが好ましい。

ここで、反応管群における反応管本数が 5～109 本である理由は以下の通りである。多管式反応器において、反応管は、通常、図 3 に示すような三角配置あるいは図 4 に示すような四角配置で配置される。図 3 および図 4 においては、各直線の交点（黒丸）に反応管が配置される。

基準となる中心の反応管から反応管配列ピッチがおおよそ 5 本目の範囲（図中の最も外側の円内）にある反応管から反応管群 11 を構成した場合、三角配置では、反応管群をなす反応管本数が 109 本であり、四角配置では 97 本である。また、基準となる中心の反

応管から反応管配列ピッチがおおよそ1本目の範囲(図中の最も内側の円内)にある反応管から反応管群を構成した場合、三角配置では、反応管群をなす反応管本数が7本であり、四角配置では5本である。したがって、反応管群の最高の本数が109本であり、最低の本数が5本である。

また、触媒温度測定手段が設けられた反応管の本数が5本未満であると、十分に触媒層の温度分布を把握できないことがあり、35本を超えると、触媒温度測定手段の設置に伴う設備が大きくなる。

なお、全反応管本数が35本未満の場合には、必然的に触媒温度測定手段が設けられる反応管本数は、全反応管本数以下になる。

【0016】

さらに、触媒温度測定手段が設けられた反応管は、反応管長手方向の温度分布をより一層正確に把握できることから、基準となる反応管から1本目以内の範囲で隣接していることが好ましい。

また、異なる活性の触媒を反応管に充填した場合には、各触媒の区分毎に、好ましくは少なくとも1つの、より好ましくは2つの触媒温度測定手段が設けられる。

【0017】

反応管群を複数有している場合、それら反応管群は、反応管の外側を流れる熱媒体のフローパターンが異なる部分に配置されていることが好ましい。

ここで、熱媒体のフローパターンについて説明する。熱媒体のフローパターンとは、固定床多管式反応器を反応管長手方向に対し直交方向に切断したときの切断面(以下、切断面と略す。図5参照)を見た際の、熱媒体の流動状態(流量、流動方向:模式的には図5中の矢印20a, 20b, 20c, 20d)のことである。通常、この熱媒体のフローパターンが均一になるように反応器は設計され、例えば、図5に示すように、熱媒体の入口21と出口22とは、互いに反対方向を向くように、あるいは、同一方向を向くように設けられる。しかし、熱媒体のフローパターンを全く同じにすることは困難であり、固定床多管式反応器内に熱媒体が流れやすい場所と流れにくい場所とが生ずる。特に、反応管数が多い場合には、固定床多管式反応器内で熱媒体のフローパターンの違いが大きくなりやすい。フローパターンが異なると反応管の伝熱状態が変化するので、異なるフローパターンの熱媒体が接する反応管同士では温度にも差が生じやすい。

したがって、複数の反応管群11, 11...が、反応管の外側を流れる熱媒体のフローパターン20a, 20b, 20c, 20dが異なる部分に配置されていれば、固定床多管式反応器内の温度をより詳細に把握することができる。

【0018】

また、反応管群が複数である場合の反応管群の配置としては、図2に示すように、複数の反応管群11, 11...が環状(図2中の円12a, 12b上)に配置されているとともに、切断面を同面積になるように中心Mから分けた2以上の区域の各区域L, L...に少なくとも1つの反応管群11が配置されていることが好ましい。

【0019】

このようにして固定床多管式反応器内の触媒層の温度をモニタリングすることで、酸化反応のように大きな発熱を伴う操作においても、ホットスポット部の温度を監視できる。そして、その測定結果に基づいて反応を制御することで、気相接触酸化反応を安定にかつ高効率に操業できる。

【0020】

上述した固定床多管式反応器においては、図1に示すように、熱媒浴温度測定手段4, 4...が、触媒温度測定手段3, 3...と対応するように、その測定位置Qが、触媒温度測定手段3の測定位置Pと同じ高さ(反応管長手方向の位置)になるよう複数箇所設置されることが好ましい。さらに、熱媒浴温度測定手段4の測定位置Qが、触媒温度測定手段4の測定位置Pと同じ高さ(反応管長手方向の位置)にされていれば、反応器の形態、反応条件、熱媒体の流動状態等によって、熱媒浴5内の熱媒体の温度に若干の不均一分布が生じた場合でも、各場所の ΔT を正確に求めることができる。

【0021】

この固定床多管式反応器1の反応管の本数は、特に制限はない。数十本から上限は、多管式反応器製作の機械的制限から定まり、通常では、数千本から数万本である。反応管の長さも特に制限がないが、1mから10m程度である。反応管長さが短いと本数が増え反応管毎の充填斑、活性斑、熱媒体による除熱程度の斑が生じやすくなる。一方、反応管長さが長いと圧力損失が大きくなり気体の供給動力が増加する。また、一般的には反応圧が高いと目的生成物の選択率が下がる傾向にあるので、それらを考慮すると2mから7m程度が好ましい。

また、反応管3の内径は、通常20～30mm程度である。

なお、この固定床多管式反応器においては、反応管3には、反応原料ガスを、下から上へ向けて流してもよいし、その逆に流してもよい。

【0022】

反応管3内に充填される触媒としては酸化固体触媒であれば特に限定されず、反応に応じた従来から知られている触媒を使用することができ、例えば、モリブデンを含む複合酸化物等の固体酸化触媒を用いることができる。具体的には、特許文献1に示されるような、シリカ、アルミナの多孔質担体にモリブデン、ビスマス等の金属酸化物触媒を30%担持したものが挙げられる。

このような触媒を調製する方法も特に限定されず、成分の著しい偏在を伴わない限り、従来からよく知られている種々の方法を採用することができる。触媒の調製に用いられる原料としては特に限定されず、各元素の硝酸塩、炭酸塩、酢酸塩、アンモニウム塩、酸化物、ハロゲン化物等を組み合わせて使用することができる。

【0023】

固定床多管式反応器に設けられる触媒温度測定手段4および熱媒浴温度測定手段6としては、工業的に使用できるものであれば制限されないが、通常、熱電対または抵抗温度計が使用される。また、これらの温度測定手段は、ある程度の機械的強度が必要なことから保護管内に挿入されることが好ましい。

さらに、触媒温度測定手段4、4・・・の設置間隔は、0.1～2mであることが好ましく、0.5～1mであることがさらに好ましい。この間隔が短すぎると、固定床多管式反応器1全体を測定するのに熱媒浴温度測定手段6、6・・・の数が多くなり、装置コストが高くなるだけでなく、熱媒体の流れを妨いでしまうおそれがある。また、間隔を広すぎると、正確な温度分布を測定するのが困難になり、ホットスポット部の位置あるいは温度を把握するのが困難になることがある。

【0024】

熱媒浴5に充填される熱媒体としては特に限定はなく、通常、硝酸カリウムおよび亜硝酸ナトリウムを含む塩溶融物やダウサム系の有機熱媒体などが使用される。

また、固定床多管式反応器1には、通常、熱媒浴の入口7および出口8に温度検出部（図示せず）が設けられ、入口温度により反応温度をコントロールする。

【0025】

この固定床多管式反応器1のシェル側（熱媒浴側）5には、熱媒体の流れ方を制御する目的で通常バッフルを挿入することができる。バッフルを挿入した場合、少なくともバッフルで仕切られた区域毎に1つ以上の熱媒浴温度測定手段6が設けられていることが好ましい。

また、 ΔT をより正確に測定するために、熱媒浴5内において熱媒体が流れる方向が異なる場所毎に少なくとも1つ以上の熱媒浴温度測定手段6が設けられていることが好ましい。

【0026】

反応管出口部のゲージ圧力100～1000kPa、反応温度は、200～500℃、被酸化原料の反応原料ガス中の濃度は、1～10%、反応原料ガス中の酸素の被酸化原料に対するモル比は、0.5～20、反応原料ガスの空時速度（SV）は、500～3000h⁻¹（NTP）程度である。

【0027】

このような固定床多管式反応器1で行われる気相接触酸化反応では、原料ガスに被酸化物質と酸化物質とが含まれる。これらの種類は目的生成物に応じて選択されるが、被酸化物質としては、例えば、プロピレン、イソブチレン、ターシャリーブチルアルコール、アクロレイン、メタクロレインなどが挙げられる。また、酸化物質としては、分子状酸素あるいは水蒸気を用いられる。ここで、分子状酸素源としては、経済的観点から、空気を用いるのが好ましいが、必要に応じて酸素濃度を高めた空気を用いてもよい。

原料ガスには、反応に対して実質的に影響を与えない範囲で、低級飽和アルデヒド等の不純物が少量含まれていてもよいし、窒素、水蒸気、二酸化炭素等の不活性ガスが加えられて希釈されていてもよい。原料ガス中の各成分の組成比は、目的生成物の生産性および爆発範囲を考慮して決定される。

【0028】

本発明は、気相接触酸化反応の中でも、プロピレンまたはイソブチレンまたはターシャリーブチルアルコールから不飽和アルデヒドまたは不飽和カルボン酸を合成する反応、および／または、不飽和アルデヒドから不飽和カルボン酸を合成する反応に対して、本発明はとりわけ効果を奏する。

【0029】

[実施例]

以下の実施例では、気相接触酸化反応としてメタクロレインの酸化触媒反応の例を示しており、酸化触媒としては一般的に公知のリン-モリブデン-バナジウム系の触媒を用い、その触媒組成は触媒成分の原料仕込み量から求めた（以下の記載における「部」は、「質量部」を意味する）。固定床多管式反応器の熱媒体としては硝酸カリウム50質量%および亜硝酸ナトリウム50質量%からなる塩溶融物を使用した。また、この酸化反応における反応原料および生成物はガスクロマトグラフィーにより分析した。

【0030】

(試験例1)

パラモリブデン酸アンモニウム100部、メタバナジン酸アンモニウム2.8部および硝酸セシウム9.2部を純水300部に溶解して水溶液を得た。この水溶液を攪拌しながら、85質量%リン酸8.2部を純水10部に溶解した溶液と、テルル酸1.1部を純水10部に溶解した溶液とを加え、95℃に昇温した。次いで、硝酸銅3.4部、硝酸第二鉄7.6部、硝酸亜鉛1.4部および硝酸マグネシウム1.8部を純水80部に溶解した溶液を加えた。さらに、混合液を100℃で15分間攪拌してスラリーを得た。

次いで、得られたスラリーを乾燥し、この乾燥物100部に対してグラファイト2部を添加混合し、打錠成型機により外径5mm、内径2mm、長さ3mmのリング状に成型した。そして、この打錠成型物を空気流通下に380℃で5時間焼成して触媒(1)を得た。触媒(1)の原子組成を表1に示す。

【0031】

【表 1】

原子	組成 (モル%)
Mo	12
P	1.5
Cu	0.3
V	0.5
Fe	0.4
Te	0.1
Mg	0.15
Zn	0.1
Cs	1.0

【0032】

この例の気相接触酸化反応においては、熱媒浴を備えた鋼鉄製固定床多管式反応器（反応管は三角配置で配置されており、各反応管の内径は25.4mmのもの）を用いた。この固定床多管式反応器では、半径方向切断面を同面積になるように中心から分けた4つの区域の各区域に、原料ガス入口側から熱電対（触媒温度測定手段）が挿入された反応管が31本隣接した状態で密集した反応管群を配置した。ここで、熱電対を、反応管の長手方向（触媒層の長さ方向）に沿って10cmずつ測定位置がずれるように各反応管に挿入した。また、各反応管群については、切断面を見た際に中心からの距離を等しく、各反応管群同士の間隔を等しくした。

また、熱媒浴側温度測定用の熱電対（熱媒浴温度測定手段）を触媒温度測定手段に対応するように同様な間隔で設置し、さらに熱媒体入口側および出口側にも設置した。

このような温度測定手段を備えた反応管内の原料ガス入口側に、触媒（1）370mlと外径5mmのアルミナ球130mlとを混合したものを充填し、原料ガス出口側に触媒（1）のみを1000ml充填した。このときの触媒層の長さは3000mmであった。そして、この触媒層に、メタクロレイン5.5容量%、酸素10.7容量%、水蒸気9.0容量%および窒素74.8容量%からなる原料ガスを空間速度630 h^{-1} で通じ、常圧流通式で気相接触酸化反応を行った。

【0033】

このときの触媒層温度と熱媒浴側の温度を備え付けの熱電対（触媒温度測定手段、熱媒浴温度測定手段）により反応管長手方向10cm間隔で測定した結果、触媒層原料ガス出口付近の ΔT が18℃から23℃の範囲にあり、触媒層中間付近の ΔT は15℃から20℃の範囲にあり、原料ガス入口付近の ΔT は20℃から30℃の範囲にあることが判明した。さらに、具体的には触媒層原料ガス入口より800mmの位置にホットスポット部（ $\Delta T=30^\circ\text{C}$ ）が形成していることを確認した。

また、他の反応管群全てについて同様に測定した結果、ほぼ同じ ΔT 分布およびホットスポット部の位置を示し、固定床多管式反応器全体の ΔT 分布を把握できた。そして、固定床多管式反応器全体の ΔT 分布を把握できたことにより安定したスタートアップが実現できた。さらに、その後のロードアップで触媒層原料ガス入口より600mmの位置に $\Delta T=40^\circ\text{C}$ のホットスポット部を形成したが、触媒層温度を反応管長手方向に10cm間

隔で測定しているため、このホットスポットの移動も容易に確認された。

【0034】**(試験例2)**

熱媒浴温度測定手段を熱媒浴の入口および出口のみに設け、触媒温度測定手段を、固定床多管式反応器中心付近の反応管の原料ガス入口より800mmの位置に1つのみ設けたこと以外は試験例1と同様にして反応を行った。その結果、原料ガス入口から800mmで $\Delta T = 30^\circ\text{C}$ を確認したが、ホットスポット部の位置が不明であり、触媒の暴走反応を招き、温度制御不能になって反応をやむなく停止した。

【0035】**(試験例3)**

触媒(1)を1500ml無希釈で充填したこと以外は試験例1と同様にして反応を行った。その結果、触媒層原料ガス出口付近の ΔT が 15°C から 20°C の範囲にあり、触媒層中間付近の ΔT が 20°C から 25°C の範囲にあり、原料ガス入口付近の ΔT は 30°C から 40°C の範囲にあった。さらに、具体的には触媒層原料ガス入口より400mmの位置でホットスポット部(40°C)が形成していることを確認した。また、他の反応管群についても同様な値を示し、触媒の充填条件によらず反応器全体の ΔT 分布を確認でき、安定したスタートアップを実現できることが判明した。

【0036】**(試験例4)**

触媒層の原料ガス入口から長手方向に100cm間隔で熱電対が挿入された反応管4本をそれぞれ隣接した状態で密集させた反応管群を、固定床多管式反応器の中心部と、そこを中心とした円周上の1箇所とに配置したこと以外は試験例1と同様にして反応を行った。その結果、触媒層原料ガス出口付近の ΔT が 15°C から 16°C 、触媒層中間付近の ΔT は 18°C から 20°C 、原料ガス入口付近の ΔT は 20°C から 22°C であり、 ΔT の差を確認することができた。ただし、ホットスポット部の位置の正確な確認ができず、定常反応負荷運転にするまで長期間を要し、かつ安定な操業を維持するため生産性を少し低くした。

【0037】**(試験例5)**

熱電対が挿入された反応管を隣接した1つの反応管群に複数個配置することなく、アトラランダムな10本の反応管に熱電対を設置したこと以外は試験例3と同様にして反応を行った。その結果、触媒層の長手方向の温度分布が明確に把握できず、ホットスポット部の位置が不明確であった。反応成績は、試験例3に比較してメタクリル酸の選択率が2%程度低かった。また、1000時間の運転が継続できたが、反応終了後触媒を回収したところ、一部の反応管に暴走反応を生じた痕跡のある触媒が確認された。

【図面の簡単な説明】**【0038】**

【図1】本発明の固定床多管式反応器の一例を示す概略構成図である。

【図2】図1の固定床多管式反応器をA-Aに沿って断面したときの切断面を模式的に示す図である。

【図3】反応管が三角配置で配置された場合の反応管群を示す図である。

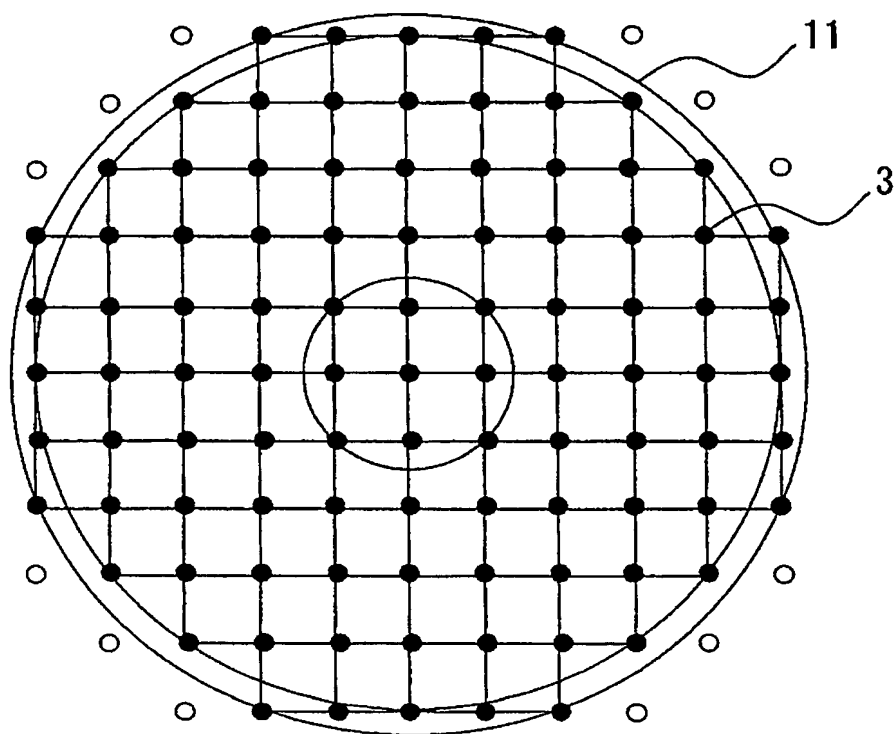
【図4】反応管が四角配置で配置された場合の反応管群を示す図である。

【図5】熱媒体のフローパターンを説明する図である。

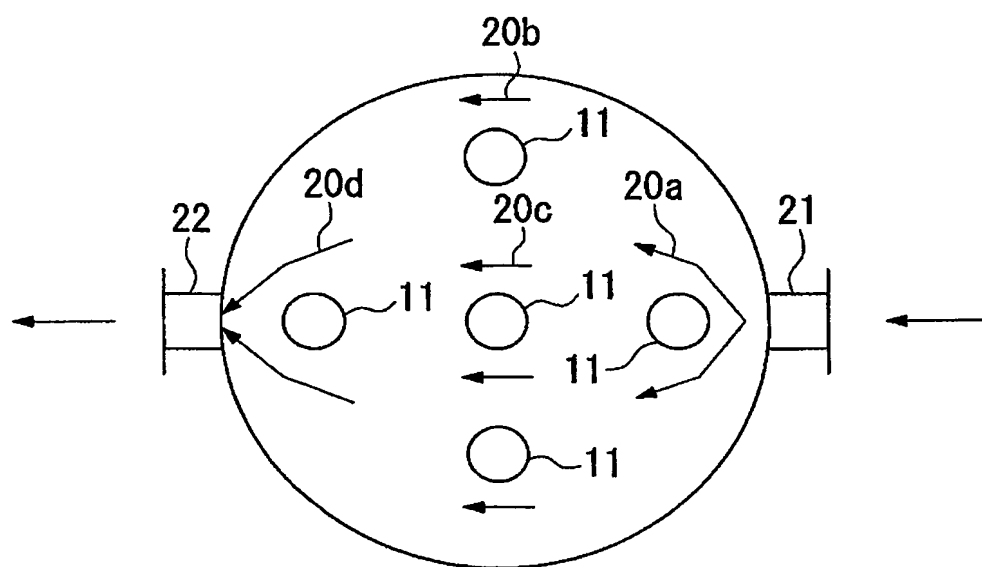
【符号の説明】**【0039】**

- 1 固定床多管式反応器
- 3 反応管
- 4 触媒温度測定手段
- 11 反応管群

【図 4】



【図 5】



【書類名】 要約書**【要約】**

【課題】 触媒が充填された固定床多管式反応器の反応管長手方向の温度分布を正確にかつ実用的に測定し、ホットスポット部の位置を把握することで、酸化反応を安定に最高レベルの最適条件での操業を可能にする固定床多管式反応器を提供する。

【解決手段】 本発明の固定床多管式反応器は、触媒が充填される多数本の反応管 3, 3 . . . を具備する固定床多管式反応器 1 において、多数本の反応管 3, 3 . . . の内、全てではない複数本の反応管 3, 3 . . . に、反応管半径方向の中心部近傍の温度を測定する触媒温度測定手段 4, 4 . . . が 1 つずつ、かつ、それらの測定位置が反応管 3 の長手方向について一定でないように設けられていることを特徴とする。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-274140
受付番号	50301163512
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成15年 7月15日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000006035
【住所又は居所】	東京都港区港南一丁目6番41号
【氏名又は名称】	三菱レイヨン株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】	100064908
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	志賀 正武

【選任した代理人】

【識別番号】	100108453
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	村山 靖彦

【選任した代理人】

【識別番号】	100107836
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	西 和哉

【選任した代理人】

【識別番号】	100108578
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	高橋 詔男

【選任した代理人】

【識別番号】	100089037
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	渡邊 隆

【選任した代理人】

【識別番号】 100101465

【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場 3 丁目 2 3 番 3 号 O R ビ
ル 志賀国際特許事務所

【氏名又は名称】 青山 正和

【選任した代理人】

【識別番号】 100094400

【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場 3 丁目 2 3 番 3 号 O R ビ
ル 志賀国際特許事務所

【氏名又は名称】 鈴木 三義

特願 2 0 0 3 - 2 7 4 1 4 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 6 0 3 5]

1. 変更年月日

1 9 9 8 年 4 月 2 3 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区港南一丁目 6 番 4 1 号

氏 名

三菱レイヨン株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.